

В. Н. Демидов¹, С. М. Сухаржевский², С. В. Пастон², А. В. Зинченко³,
Л. Н. Веденеева⁴, Т. Б. Пахомова³

**ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ $S_0 \rightarrow T$ -ПЕРЕХОДЫ
В ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНАХ Zn(II),
КОМПЛЕКСОНАХ ДНК, СОДЕРЖАЩИХ
ДИГИДРО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВЫЕ ЦИКЛЫ,
РОДСТВЕННЫЕ NADH***

¹ Концерн «Pro-Brite», Российская Федерация, 192289, Санкт-Петербург, ул. Софийская, 93

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Рос-
сийская федерация, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

⁴ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Березниковский филиал,
Российская федерация, 618400, Березники, ул. Юбилейная, 99

С помощью спектроскопии ЭПР изучено проявление парамагнитных свойств для электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов Zn(II): [(phen)₂Zn(μ-phencyaninone)Zn(phen)₂](OAc)₄ (Zn1), [(phen)₂Zn(μ-phencyaninone[−])Zn(phen)₂](OAc)₃ (Zn2), (phen)Zn(μ-phencyaninone[−])Zn(phen)(OAc)₃ (Zn3), (en)Zn(μ-phencyaninone[−])Zn(en)(OAc)₃ (Zn4) и Zn(μ-phencyaninone[−])Zn(OAc)₃ (Zn5) (phen — 1,10-фенантролин, en — этилендиамин, OAc[−] — ацетатный ион, μ-phencyaninone и μ-phencyaninone[−] — мостиковые 1,10-фенантроцианины, дигидро-би-1,10-фенантролины), комплексов ДНК, содержащих родственные NADH дигидро-1,10-фенантролиновые циклы. Соединения Zn1–Zn5 получены с использованием методологии металл-опосредуемого недегидрогенизационного CН–CН-сочетания координированного 1,10-фенантролина в ионных расплавах соответствующих комплексов-предшественников. В ЭПР спектрах полученных 1,10-фенантроцианинов Zn(II) обнаружены сигналы в области значений g-фактора 2,0018–2,0031 с неожиданно высокой интенсивностью. Установлено аномальное увеличение интенсивности линий ЭПР с ростом температуры от 77 до 450 К. Появление парамагнетизма для этих соединений соотнесено с их электрон-избыточной природой и интерпретировано как результат термоиндуцированных $S_0 \rightarrow T$ -переходов, которые можно связать со структурными фазовыми превращениями. Библиогр. 21 назв. Ил. 1. Табл. 1.

Ключевые слова: электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины Zn(II), спектроскопия ЭПР, термоиндуцированные $S_0 \rightarrow T$ -переходы, термически доступные триплетные состояния.

Для цитирования: Демидов В. Н., Сухаржевский С. М., Пастон С. В., Зинченко А. В., Веденеева Л. Н., Пахомова Т. Б. Термоиндуцированные $S_0 \rightarrow T$ -переходы в электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинах Zn(II), комплексах ДНК, содержащих дигидро-1,10-фенантролиновые циклы, родственные NADH // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 138–145. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.203

* По материалам IV конференции «Современные проблемы молекулярной биофизики», посвящённой 50-летию специализации «Молекулярная биофизика» на физическом факультете и 105-летию со дня рождения профессора Э. В. Фрисман, 14–15 июня 2016 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://molbioph.niif.spbu.ru/conference>.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

V. N. Demidov¹, S. M. Sukharzhevsky², S. V. Paston², A. V. Zinchenko³,
L. N. Vedeneva⁴, T. B. Pakhomova³

THERMOINDUCED $S_0 \rightarrow T$ -TRANSITIONS IN ELECTRON-RICH Zn(II) 1,10-PHENANTHROCYANINES, DNA COMPLEXONES CONTAINING DIHYDRO-1,10-PHENANTHROLINE CYCLES RELATED TO NADH

¹ Concern "Pro-Brite", 93, ul. Sofiyskaya, St. Petersburg, 192289, Russian Federation

² St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

³ St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 26, Moskovsky pr.,
St. Petersburg, 190013, Russian Federation

⁴ Perm'sky National Research Polytechnical University, 99, Yubileynaya ul., Bereznyki,
618400, Russian Federation

Manifestation of paramagnetic properties for electron-rich Zn(II) 1,10-phenanthrocyanine: [(phen)₂Zn(μ-phencyanine)Zn(phen)₂](OAc)₄ (Zn1), [(phen)₂Zn(μ-phencyanine[−])Zn(phen)₂](OAc)₃ (Zn2), (phen)Zn(μ-phencyanine[−])Zn(phen)(OAc)₃ (Zn3), (en)Zn(μ-phencyanine[−])Zn(en)(OAc)₃ (Zn4) and Zn(μ-phencyanine[−])Zn(OAc)₃ (Zn5) (phen — 1,10-phenanthroline, en — ethylenediamine, OAc[−] — acetate ion, μ-phencyanine and μ-phencyanine[−]-bridge 1,10-phenanthrocyanines, dihydro-bi-1,10-phenanthrolines), DNA complexones containing related to NADH dihydro-1,10-phenanthroline cycles were investigated by ESR spectroscopy. Compounds of Zn1–Zn5 are derived using methodologies of metal-mediated nondehydrogenative CH–CH coupling of coordinated 1,10-phenanthroline in ionic melts of respective complexes-precursors. In ESR spectra of derived 1,10-phenanthrocyanines of Zn(II) signals are detected in the values area of g-factor 2.0018–2.0031 with unexpectedly high intensity. Abnormal increase of intensity of ESR line half-width with growth of temperature from 77 to 450 K were found. Appearance of paramagnetism for these compounds was correlated with their electron-rich nature and as result of thermoinduced $S_0 \rightarrow T$ -transitions were interpreted that can be associated with structural phase transitions. Refs 21. Figs 1. Tables 1.

Keywords: electron-rich 1,10-phenanthrocyanine of Zn(II), ESR spectroscopy, thermoinduced $S_0 \rightarrow T$ -transitions, thermally accessible triplet states.

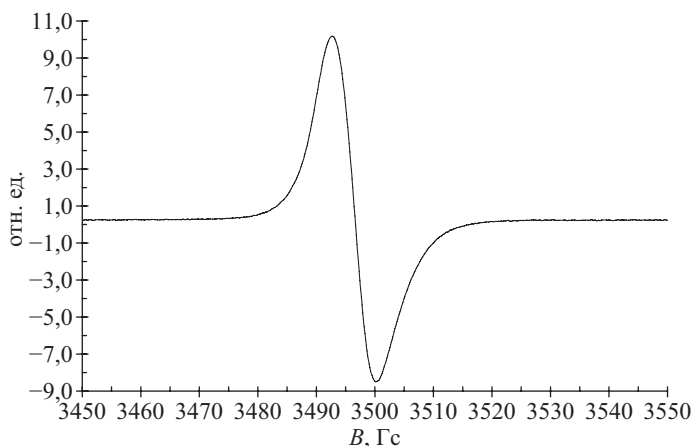
For citation: Demidov V. N., Sukharzhevsky S. M., Paston S. V., Zinchenko A. V., Vedeneva L. N., Pakhomova T. B. Thermoinduced $S_0 \rightarrow T$ -transitions in electron-rich Zn(II) 1,10-phenanthrocyanines, DNA complexones containing dihydro-1,10-phenanthroline cycles related to NADH. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 138–145. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.203

Введение. Координационные соединения цинка с 1,10-фенантролинами и их производные способны проявлять противовирусные, антибактериальные и противогрибковые свойства [1–5]. В работах [6–14] исследуются механизмы связывания 1,10-фенантролиновых комплексов цинка с макромолекулами ДНК, а в работах [9, 10, 12] исследуется также их способность инициировать расщепление ДНК (проявлять нуклеазную активность). Для комплексов этого класса обнаружено выраженное противоопухолевое действие [8, 11, 13, 15]. В качестве комплексонных ДНК и противоопухолевых агентов интенсивно исследуются смешаннолигандные 1,10-фенантролиновые соединения цинка [2, 9–14]. В связи с малой токсичностью ионов Zn^{2+} , их редокс-индифферентностью и участием в функционировании природных металлоферментов эти комплексы представляют особый интерес, как потенциальные лекарственные агенты. К проявлению подобных свойств склонны и электрон-избыточные пурпурные 1,10-фенантроцианины Zn(II), содержащие редокс-активные дигидро-1,10-фенантролиновые циклы, родственные NADH. Для некоторых из них ранее была обнаружена склонность

к комплексообразованию с молекулами ДНК [16]. Принимая во внимание вышесказанное, в работе представлены результаты изучения термоиндуцированных $S_0 \rightarrow T$ -переходов методом ЭПР.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны биядерные электрон-избыточные мостиковые 1,10-фенантроцианины $Zn(II)$: $[(phen)_2Zn(\mu-phencyanine)Zn(phen)_2](OAc)_4$ — (Zn1), $[(phen)_2Zn(\mu-phencyanine^-)Zn(phen)_2](OAc)_3$ — (Zn2), $(phen)Zn(\mu-phencyanine^-)Zn(phen)(OAc)_3$ — (Zn3), $(en)Zn(\mu-phencyanine^-)Zn(en)(OAc)_3$ — (Zn4) и $Zn(\mu-phencyanine^-)Zn(OAc)_3$ — (Zn5). Здесь phen — 1,10-фенантролин, en — этилендиамин, OAc^- — ацетатный ион, $\mu-phencyanine$ и $\mu-phencyanine^-$ — мостиковые 1,10-фенантроцианины, дигидро-би-1,10-фенантролины. Комплексы получены по методологии металл-опосредуемого недегидрогенативного $CH-CH$ -сочетания 1,10-фенантролина в ионных расплавах соответствующих 1,10-фенантролиновых ацетатов $Zn(II)$ [17]: $[Zn(phen)_3](OAc)_2$, $Zn(phen)_2(OAc)_2$ и $Zn(phen)(OAc)_2$. Во время измерения спектров образцы были открыты для доступа атмосферного воздуха.

Результаты и обсуждение. Исходя из общих соображений комплексы 1,10-фенантроцианинов $Zn(II)$ (образцы Zn1–Zn5) при температурах 300 К и ниже не должны проявлять парамагнитные свойства. Однако в пурпурных разновидностях этих образцов как в стеклообразном состоянии, так и в растворах $CHCl_3$ при температуре 300 К наблюдается спектр ЭПР, состоящий из одной (Zn1–Zn4) (см. рисунок) или двух линий (Zn5).



Спектр ЭПР образца Zn2 в стеклообразном состоянии при $T = 300$ К

Значения параметров линий представлены в таблице. Из таблицы хорошо видно, что все линии ЭПР характеризуются слабой анизотропией g-фактора. Также необходимо отметить что, наибольшей интенсивностью характеризуются линии с g-факторами большими, чем g-фактор свободного электрона 2,0023. Сравнивая интегральные интенсивности низкополевого и высокополевого сигналов, следует отметить, что для последней она примерно в 65 раз меньше.

Для образцов Zn2 и Zn3 анизотропия заметна меньше, а в образце Zn2 наблюдается практически изотропный сигнал. Проведённый анализ формы линии позволяет сделать предположение о её лоренцевой природе. Изотропность сигнала указывает, прежде всего, на высокую симметрию распределения спиновой плотности на мостиковом лиганде, а его лоренцева форма — на участие этого спина в прямых обмен-

ных взаимодействиях. Высокая степень делокализации спина в пределах мостикового 1,10-фенантроцианинового лиганда может объяснить отсутствие разрешённых суперсверхтонких расщеплений ЭПР-линий. Подобный сигнал наблюдается в спектрах ЭПР анион-радикалов замещённых 1,10-фенантролинов при условии существенного π - π -сопряжения функциональных групп заместителей с гетероциклическим кольцом [18]. Кроме того отсутствие суперсверхтонкой структуры может быть результатом спин-обменных взаимодействий в бирадикалах, как это наблюдается для димерных радикалов виологенов [19].

Параметры спектров ЭПР стеклообразных 1,10-фенантроцианинов Zn(II)

Комплекс	g_{\parallel}	g_{\perp}
Zn1	2,0023	2,0045
Zn2	2,0031*	—
Zn3	2,0027*	—
Zn4	2,0018	2,0040
Zn5	2,0023	2,0045
	1,9660	1,9593

* — для почти изотропных сигналов приведены эффективные значения $g_{\text{эф.}}$.

Проведённые температурные измерения показывают, что с повышением температуры от 110 до 413 К (температуры плавления комплекса) интенсивность сигналов (концентрация) радикальных центров 1,10-фенантроцианинов Zn(II) прогрессивно растёт. Это противоречит закону Кюри для простых магнитноразбавленных парамагнетиков. Ширина линии основного сигнала с увеличением температуры почти не меняется (наблюдается её незначительный рост).

Своим происхождением ЭПР-сигналы 1,10-фенантроцианинов Zn(II), скорее всего, обязаны наличию в структуре соединений электрон-избыточных мостиковых лигандов μ -rhenocupine. При этом для расплавов возможно установление равновесия, а для стеклообразной фазы — псевдоравновесия (аналог структурных фазовых переходов второго рода), сопряжённого с протонным переносом между исходным диамагнитным (D) и конечным парамагнитным (P) состояниями, как это показано на схеме. При таком механизме, для температур от комнатной и ниже равновесие сдвинуто в сторону диамагнитного состояния, а при повышении температуры, вплоть до температур плавления соединения (430–450 К) оно смещено в сторону формирования триплетных бирадикалов. В окрестности точек плавления наблюдается резкое увеличение интенсивности ЭПР-сигналов. Поэтому, в соответствии с термодинамическим принципом Ле-Шателье—Брауна, можно говорить о том, что процесс образования бирадикалов эндотермический, и переход $D(S) \rightarrow P(T)$ осуществляется как термоиндуцированный.

Центральная связь C—C в 1,10-фенантроцианинах, соединяющая два 1,10-фенантролиновых структурных фрагмента имеет кратность (в первом приближении) около 1,5. Заторможенный поворот вокруг неё, по-видимому, может быть термически активирован, что приведёт к формированию триплетных бирадикалов. Согласно DFT-расчётам [20], одно из высших триплетных состояний T_b и синглетное (бирадикалоидное) состояние S_1 1,10-фенантроцианинов энергетически близки. Полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что основное синглетное состояние S_0 1,10-фенантроцианинов и их низшее триплетное состояние T_n тоже близки по энергии.

Объяснение природы ЭПР-сигналов 1,10-фенантроцианинов как результат термического заселения низшего триплетного состояния T_n из основного состояния S_0 ($h\nu \sim kT$)

в процессе термического электронного возбуждения, связанного с гомолизацией, ингибированием двоевязности и переходом в бирадикальное состояние (см. схему) согласуется с подходами, развиваемыми в [21]. Согласно им, для донорно-акцепторных систем возможно существование термически достижимых электронно-возбуждённых состояний, в особенности, если переход в одно из таких состояний сопровождается протонным переносом. При термическом переходе 1,10-фенантроцианинов Zn(II) из диамагнитной формы в парамагнитную как раз и реализуется подобный протонный перенос (см. схему).

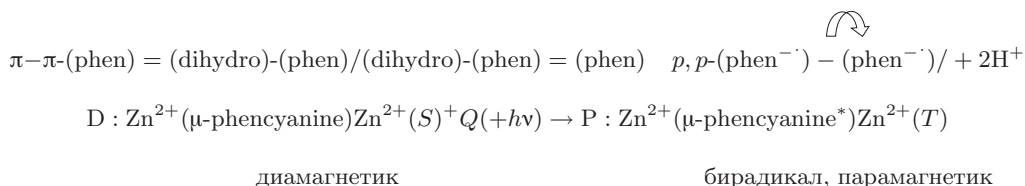


Схема возникновения бирадикальных парамагнитных форм

Выводы.

1. В спектрах ЭПР электрон-избыточных биядерных пурпурных 1,10-фенантроцианиновых комплексов Zn(II) обнаружены относительно интенсивные сигналы с g-фактором 2,0018–2,0031. Измеренные нами ЭПР-сигналы характеризуются слабой анизотропией, а для комплекса Zn2 сигнал является практически изотропным. С ростом температуры от 100 до 450 К интенсивность сигналов в спектрах ЭПР растёт, особенно резко — вблизи температур плавления соединений (430–450 К).

2. Появление в спектрах ЭПР относительно интенсивных сигналов следует связать с мостиковыми хромоформными электрон-избыточными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами, способными переходить из обычной диамагнитной синглетной формы (основное состояние) в форму термически доступных парамагнитных триплетных бирадикалов.

* * *

ЭПР-исследования комплексов цинка были проведены в Ресурсном центре «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ на спектрометре ELEXSYS-E580 (X-BAND).

Литература

1. *Oladiipo M. A., Olaoye O. J.* Antimicrobial, DNA cleavage and antitumoral properties of some transition metal complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bi-pyridine: A review // *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* 2013. Vol. 4, N 4. P. 1160–1171.
2. *Mahalakshmi R., Raman N.* A therapeutic journey of mixed ligand complexes containing 1,10-phenanthroline derivatives: a review // *Int. J. Curr. Pharm. Res.* 2016. Vol. 8, N 3. P. 1–6.
3. *Shulman A., White D. O.* Virostatic activity of 1,10-phenanthroline transition metal chelates: A structure-activity analysis // *Chem.-Biol. Interactions.* 1973. Vol. 6. P. 407–413.
4. *Dwyer F. P., Reid I. K., Shulman A., Laycock G. M., Dixon S.* The biological actions of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine hydrochlorides, quaternary salts and metal chelates and related compounds. 1. Bacteriostatic action on selected gram-positive, gram-negative and acid-fast bacteria // *Austral. J. Exper. Biol. Med. Sci.* 1969. Vol. 47. P. 203–218.
5. *Shulman A., Cade G., Dumble L., Laycock G. M.* The lethal action of 1,10-phenanthroline transition metal chelates and related compounds on dermatophytes and *Candida albicans* // *Arzneimittelforschung.* 1972. Bd. 22, N 1. S. 154–158.

6. Barton J. K., Dannenberg J. J., Raphael A. L. Enantiomeric selectivity in binding tris-(phenanthroline)zinc(II) to DNA // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, N 18. P. 4967–4969.
7. Shahabadi N., Mohammadi S. Synthesis, characterization and DNA interaction studies of a new Zn(II) complex containing different dinitrogen aromatic ligands // Bioinorg. Chem. Appl. 2012. Vol. 2012. 571913.
8. Anjomshoa M., Torkzadeh-Mahani M., Shakeri M. The Zn(II) nanocomplex: sonochemical synthesis, characterization, DNA- and BSA-binding, cell imaging, and cytotoxicity against the human carcinoma cell lines // J. Fluorescence. 2016. Vol. 26, N 3. P. 1007–1020.
9. Yuan Cai-Xia, Wei Yi-Bin, Yang Pin. DNA-binding and cleavage studies of zinc(II) mixed-polypyridyl complex // Chinese J. Chem. 2006. Vol. 24, N 8. P. 1006–1012.
10. Hoi-Ling Seng, Sze-Tin Von, Kong-Wai Tan, Mohd Jamil Maah, Seik-Weng Ng, Raja Noor Zaliha Raja Abd Rahman, Ignez Caracelli, Chew-Hee Ng. Crystal structure, DNA binding studies, nucleolytic property and topoisomerase I inhibition of zinc complex with 1,10-phenanthroline and 3-methyl-picolinic acid // BioMetals. 2010. Vol. 23. P. 99–118.
11. Von S.-T., Seng H.-L., Lee H.-B., Ng S.-W., Kitamura Y., Chikira M., Ng C.-H. DNA molecular recognition and cellular selectivity of anticancer metal(II) complexes of ethylene- diaminediacetate and phenanthroline: multiple targets // J. Biolog. Inorg. Chem. 2012. Vol. 17, N 1. P. 57–69.
12. Seng H.-L., Ong H.-K.A., Rahman R. N. Z. R. Abd., Yamin B. M., Tiekinck E. R. T., Tan K. W., Maah M. J., Caracelli I., Ng C.-H. Factors affecting nucleolytic efficiency of some ternary metal complexes with DNA binding and recognition domains. Crystal and molecular structure of Zn(phen)(edda) // J. Inorg. Biochem. 2008. Vol. 102, N 11. P. 1997–2011.
13. Qin Wang, Min Huang, Yu Huang, Jin-Sheng Zhang, Gui-Feng Zhou, Ren-Quan Zeng, Xin-Bin Yang. Synthesis, characterization, DNA interaction, and antitumor activities of mixed- ligand metal complexes of kaempferol and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine // Med. Chem. Res. 2014. Vol. 23, N 5. P. 2659–2666.
14. Gouvea L. R., Martins D. A., Batista D. G. J., Soeiro M. N. M. C., Louro S. R. W., Barbeira P. J. S., Teixeira L. R. Norfloxacin Zn(II)-based complexes: acid base ionization constant determination, DNA and albumin binding properties and the biological effect against *Trypanosoma cruzi* // BioMetals. 2013. Vol. 26, N 5. P. 813–825.
15. Shulman A., Laycock G. A. Action of 1,10-phenanthroline transition metal chelates on P388 mouse lymphocyte leukaemic cells // Chem.-Biol. Interactions. 1977. Vol. 16, N 1. P. 89–99.
16. Пастон С. В., Бакулев В. М., Демидов В. Н., Николаев А. И., Касьяненко Н. А. Исследование взаимодействия ДНК с новым 1,10-фенантроцианиновым комплексом цинка спектральными методами // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2015. Т. 2 (60), вып. 3. С. 299–304.
17. Демидов В. Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие: дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2010. 481 с.
18. Yi H., Jutand A., Lei A. Evidence for the interaction between ^tBuOK and 1,10-phenanthroline to form the 1,10-phenanthroline radical anion: a key step for the activation of aryl bromides by electron transfer // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 545–548.
19. Trabolsi A., Khashab N., Fahrenbach A. C., Friedman D. C., Colvin M. T., Cotí K. K., Benítez D., Tkatchouk E., Olsen J.-C., Belowich M. E., Carmielli R., Khatib H. A., Goddard W. A., Wasielewski M. R., Stoddart J. F. Radically enhanced molecular recognition // Nature Chem. 2010. Vol. 2. P. 42–49.
20. Панина Н. С., Демидов В. Н., Симанова С. А. Исследование DFT 2, 2'-би-1,10-фенантролина и его восстановленной формы как потенциального лиганда для новых тетразахромоформных комплексов // Журн. общей химии. 2008. Т. 78, № 5. С. 771–777.
21. Калминъш К. К. Перенос водорода в органической химии. Издат.-полиграф. центр СПГУТД, 2012. 417 с.

References

1. Oladipo M. A., Olaoye O. J. Antimicrobial, DNA cleavage and antitumoral properties of some transition metal complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bi-pyridine: A review. *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, 2013, vol. 4, no 4, pp. 1160–1171.
2. Mahalakshmi R., Raman N. A therapeutic journey of mixed ligand complexes containing 1,10-phenanthroline derivatives: a review. *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, 2016, vol. 8, no 3, pp. 1–6.
3. Shulman A., White D. O. Viostatic activity of 1,10-phenanthroline transition metal chelates: A structure-activity analysis. *Chem.-Biol. Interactions*, 1973, vol. 6, pp. 407–413.
4. Dwyer F. P., Reid I. K., Shulman A., Laycock G. M., Dixon S. The biological actions of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine hydrochlorides, quaternary salts and metal chelates and related compounds.

1. Bacteriostatic action on selected gram-positive, gram-negative and acid-fast bacteria. *Austral. J. Exper. Biol. Med. Sci.*, 1969, vol. 47, pp. 203–218.
5. Shulman A., Cade G., Dumble L., Laycock G. M. The lethal action of 1,10-phenanthroline transition metal chelates and related compounds on dermatophytes and *Candida albicans*. *Arzneimittelforschung*, 1972, vol. 22, no 1, pp. 154–158.
6. Barton J. K., Dannenberg J. J., Raphael A. L. Enantiomeric selectivity in binding tris-(phenanthroline)zinc(II) to DNA. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, no 18, pp. 4967–4969.
7. Shahabadi N., Mohammadi S. Synthesis, characterization and DNA interaction studies of a new Zn(II) complex containing different dinitrogen aromatic ligands. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2012, vol. 2012, 571913.
8. Anjomshoa M., Torkzadeh-Mahani M., Shakeri M. The Zn(II) nanocomplex: sonochemical synthesis, characterization, DNA- and BSA-binding, cell imaging, and cytotoxicity against the human carcinoma cell lines. *J. Fluorescence*, 2016, vol. 26, no 3, pp. 1007–1020.
9. Yuan Cai-Xia, Wei Yi-Bin, Yang Pin. DNA-binding and cleavage studies of zinc(II) mixed-polypyridyl complex. *Chinese J. Chem.*, 2006, vol. 24, no 8, pp. 1006–1012.
10. Hoi-Ling Seng, Sze-Tin Von, Kong-Wai Tan, Mohd Jamil Maah, Seik-Weng Ng, Raja Noor Zaliha Raja Abd Rahman, Ignez Caracelli, Chew-Hee Ng. Crystal structure, DNA binding studies, nucleolytic property and topoisomerase I inhibition of zinc complex with 1,10-phenanthroline and 3-methyl-picolinic acid. *BioMetals*, 2010, vol. 23, pp. 99–118.
11. Von S.-T., Seng H.-L., Lee H.-B., Ng S.-W., Kitamura Y., Chikira M., Ng C.-H. DNA molecular recognition and cellular selectivity of anticancer metal(II) complexes of ethylene- diaminediacetate and phenanthroline: multiple targets. *J. Biolog. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 17, no 1, pp. 57–69.
12. Seng H.-L., Ong H.-K.A., Rahman R. N. Z. R. Abd., Yamin B. M., Tiekink E. R. T., Tan K. W., Maah M. J., Caracelli I., Ng C.-H. Factors affecting nucleolytic efficiency of some ternary metal complexes with DNA binding and recognition domains. Crystal and molecular structure of Zn(phen)(edda). *J. Inorg. Biochem.*, 2008, vol. 102, no 11, pp. 1997–2011.
13. Qin Wang, Min Huang, Yu Huang, Jin-Sheng Zhang, Gui-Feng Zhou, Ren-Quan Zeng, Xin-Bin Yang. Synthesis, characterization, DNA interaction, and antitumor activities of mixed- ligand metal complexes of kaempferol and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine. *Med. Chem. Res.*, 2014, vol. 23, no 5, pp. 2659–2666.
14. Gouvea L. R., Martins D. A., Batista D. G. J., Soeiro M. N. M. C., Louro S. R. W., Barbeira P. J. S., Teixeira L. R. Norfloxacin Zn(II)-based complexes: acid base ionization constant determination, DNA and albumin binding properties and the biological effect against *Trypanosoma cruzi*. *BioMetals*, 2013, vol. 26, no 5, pp. 813–825.
15. Shulman A., Laycock G. A. Action of 1,10-phenanthroline transition metal chelates on P388 mouse lymphocyte leukaemic cells. *Chem.-Biol. Interactions*, 1977, vol. 16, no 1, pp. 89–99.
16. Paston S. V., Bakulev V. M., Demidov V. N., Nikolaev A. I., Kasyanenko N. A. Issledovanye vzaimod-eystvia DNK s novym 1,10-fenantrotsianinovym kompleksom tsinka. [Study of DNA interaction with new 1,10-phenanthrocyanine Zn complexes by spectral methods]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2015, vol. 2 (60), iss. 3, pp. 299–304. (In Russian)
17. Demidov V. N. *Elektronno-izbytochnye 1,10-fenantrotsianinovye komplekсы d-elementov: zakonomernosti obrazovaniia, spektral'nye svoistva, strukturno-termodinamicheskoe podobie* [Electron-rich 1,10-phenanthrocyanine complexes of d-elements: regularities of formation, spectral properties, structural-thermodynamic similarity. *Dr. Chem. Sci. thesis*]. St. Petersburg state institute of technology (technical university), 2010. 481 p.
18. Yi H., Jutand A., Lei A. Evidence for the interaction between ^tBuOK and 1,10-phenanthroline to form the 1,10-phenanthroline radical anion: a key step for the activation of aryl bromides by electron transfer. *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, pp. 545–548.
19. Trabolsi A., Khashab N., Fahrenbach A. C., Friedman D. C., Colvin M. T., CotíK. K., Benítez D., Tkatchouk E., Olsen J.-C., Belowich M. E., Carmielli R., Khatib H. A., Goddard W. A., Wasielewski M. R., Stoddart J. F. Radically enhanced molecular recognition. *Nature Chem.*, 2010, vol. 2, pp. 42–49.
20. Panina N. S., Demidov V. N., Simanova S. A. Issledovanye DFT 2,2'-bi-1,10-fenantrolina i ego vosstanovlennoy formy kak potentsialnogo liganda dlya novykh tetraazakhro-mofornykh kompleksov [A DFT study of 2,2'-bi-1,10-phenanthroline and its reduced form as a potential ligand for new tetraaza chromophore complexes]. *Zhurn. obshchei khimii*. [Rus. J. Gen. Chem.], 2008, vol. 78, no 5, pp. 771–777. (In Russian)
21. Kalnynsh K. K. *Perenos vodoroda v organitscheskoy khimii* [Hydrogen transfer in organic chemistry]. Ed.-poligraph. center SPGUTD, 2012. 417 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 30 июня 2016 г.

Контактная информация

Демидов Виктор Николаевич — доктор химических наук, доцент; e-mail: vndemidov@mail.ru

Сухаржевский Станислав Михайлович — кандидат геолого-минералогических наук;
e-mail: stanislav.sukharzhevskii@spbu.ru

Пастон Софья Владимировна — кандидат физико-математических наук, доцент;
e-mail: svpaston@list.ru

Зинченко Андрей Викторович — кандидат химических наук, доцент; e-mail: zinch@mail.ru

Веденеева Лидия Николаевна — кандидат химических наук, доцент; e-mail: vedeneeva@bf.pstu.ru

Пахомова Татьяна Борисовна — кандидат химических наук, доцент; e-mail: pakhom@list.ru

Demidov Viktor N. — Doctor of Chemistry, Associate Professor; e-mail: vndemidov@mail.ru

Sukharzhevsky Stanislav M. — PhD; e-mail: stanislav.sukharzhevskii@spbu.ru

Paston Sofia V. — PhD, Associate Professor; e-mail: svpaston@list.ru

Zinchenko Andrey V. — PhD, Associate Professor; e-mail: zinch@mail.ru

Vedeneeva Lidya N. — PhD, Associate Professor; e-mail: vedeneeva@bf.pstu.ru

Pakhomova Tatyana B. — PhD, Associate Professor; e-mail: pakhom@list.ru